- (12) JP Document Kokai (A) 57-192405
- (43) Date of Publication: 1982.11.26.
- (51) Int. Cl.: C 08 F 2/44
- (54) Title of the Invention: Method for Exposing to Light in

Liquid

(72) Inventor: Michio YAMAURA

compound and an oxidising agent.

(71) Applicant: Teijin K.K.

Claims

- 1. A method for exposing to light in liquid wherein a cured product of a radical polymerisable resin is immersed in a solution and exposed to light to remove surface tack, characterised in that the said solution is an aqueous solution of thiourea oxide type compound or an aqueous solution containing thiourea type compound and/or thiourea oxide type
- A method for exposing to light in liquid according to Claim 1 characterised in that the said thiourea oxide type compound is thiourea oxide and/or an oxide of an aliphatic type thiourea.
- A method for exposing to light in liquid according to Claim 1 characterised in that the said thiourea type compound is thiourea and/or an aliphatic type thiourea.
- A method for exposing to light in liquid according to Claim 1 characterised in that the said immersing liquid contains an alkaline substance.

STN Karlsrube

LI ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2002 THOMSON DERWENT

Full Text

AN 1983-03126K [02] WPIDS

DNC C1983-003105

TI Forming resin relief for printing material - by digesting cured resin in aq. soln. of e.g. thiourea oxide and oxidising agent, and exposure.

DC A89 E16 G06.

PA (TEIJ) TEIJIN LTD

CYC I

PI JP 57192405 A 19821126 (198302) *

6p

PRAI UP 1981-65168 19810501

IC C08F002-44

AB JP 57192405 A UPAB: 19930925

. Process comprises (a) digesting the cured resin in aq. soln. . of thiourea oxide cpd. or aq. soln. contg. thiourea cpd. and/or thiourea oxide cpd. and oxidising agent and (b) exposure of the cured resin to remove surface tackiness.

Pref. thiourea oxide cpd. is thiourea oxide and/or aliphatic thiourea oxide. Thiourea cpd. is pref. thiourea and/or aliphatic thiourea. The aq. soln. pref. contains basic cpd. Resin is pref. resin compsn. contq. prepolymer having at least 1 polymerisable double bonds 1 mol. and/or soluble polymer, radical-polymerisable unsatd. monomer and heat or light polymerisation initiator and as the prepolymer or the soluble polymer, unsaturated polyester, unsaturated polybutadiene, styrene-butadiene thermoplastic elastomer or styrene-isoprene thermoplastic elastomer pref. is used.

Method is used for forming reliefs for printing materials.

FS CPI

FA AB

MC CPI: A11-C02B; A12-L02B; A12-W07C; E10-A09C; E10-A13A; G05-A02; G05-A03; G06-D05; G06-F03; G06-G

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

57-192405

(43) Date of publication of application: 26.11.1982

(51)Int.CL

(21) Application number: 56-065168

(71)Applicant: TEIJIN LTD

(22)Date of filing:

01.05.1981

(72)Inventor: YAMAURA MICHIO

(54) EXPOSURE TO LIGHT IN LIQUID.

(57)Abstract:

PURPOSE: To carry out efficient and exact removal of surface tack, by immersing a cured product of a radical-polymerizable resin in an aqueous solution of a thiourea oxide compound or an aqueous solution of a thiourea (oxide) compound and an oxidizing agent and exposing the cured product to licht.

CONSTITUTION: A cured product of a radical-polymerizable resin containing a prepolymer having polymerizable double bonds in the molecule and/or a soluble polymer, a radicalpolymerizable unsaturated monomer, a polymerization initiator, etc., is immersed in an aqueous solution of a thiourea oxide compound (e.g., thiourea dioxide) or an aqueous solution containing a thiourea compound (e.g., methylthiourea) and/or a thiourea oxide compound and an oxidizing agent (e.g., hydrogen peroxide). Next, the mixture is exposed to light and washed to eliminate the surface tack of the cured product. Here, the exposure to light is carried out by using a source of actinic light, such as an ultraviolet fluorescent lamp, mercury vapor lamp or sunlight.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

Date of sending the examiner's decision of rejection

Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

Patent number

Date of registration

Number of appeal against examiner's decision of rejection]

Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭57-192405

⑤Int. Cl.³C 08 F 2/44

識別記号

庁内整理番号 7102-4 J ❸公開 昭和57年(1982)11月26日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 6 頁)

网液中後露光法

21)特

願 昭56-65168

②出 願 昭56(1981)5月1日

⑫発 明 者 山浦道雄

八王子市中山1073—183—71— 16

⑪出 願 人 帝人株式会社

大阪市東区南本町1丁目11番地

個代 理 人 弁理士 前田純博

明 細 青

1. 発明の名称

班 中 卷 包 光 法

- 2 存許請求の範囲
 - 1 ラジカル宣合反応性樹脂の硬化物を浸渍液 被優下、露光することによりその表面粘着性 を除去する液中接露光法において、当該浸渍 被が酸化チオ尿素系化合物の水溶液又はチオ 尿素系化合物及び/又は酸化チオ尿素系化合 物と酸化剤とを含有する水溶液であることを 特徴どする核中養露光法。
 - 2 当該酸化チオ尿素系化合物が酸化チオ尿素 及び/又は脂肪族系チオ尿素の酸化物である 特許請求の範囲第1項記載の液中後露光法。
 - 3. 当該チオ尿素系化合物がチオ尿素及び/又は脂肪族系チオ尿素である特許請求の範囲第 1 項記載の液中後露先法。
 - 当該浸渍液が塩基性化合物を含有する特許 請求の範囲第1項記載の液中後無先法。

1. 発明の詳細な説明

本発明はラジカル重合反応性樹脂硬化物を液中後属光しで表面を非粘着化する方法に関する

活性光線によつてラジカル重合硬化する光硬化性樹脂組相物や、熱によりラジカル重合硬化する熱硬化性樹脂組成物は、空気硬化性でない限り、硬化操作時空気に触れていた表面は、粘着性を有している。この粘着性のために硬化物は実用上使用に堪えない事になる。特に光硬化性樹脂を用いて印刷用限材を作る場合、顕著である。

一般に光硬化性樹脂の製造方法は、一定の厚さに成形した光硬化性樹脂を開業またはこれを支持体に支持させたものに、ネガフィルムなどのパターンを通して活性光線を照射する事により像形成電光を行つたのち、未郷光部を例えば溶剤またはアルカリ水溶液等で処理して溶出除去し、必要ならば更に版面の洗浄処理を行つて、次いで乾燥又は乾燥と同時に後露光を行う工程から

なつている。

ы

特に新選母濫用原版を作成する場合や、耐刷 力の高められた版を作成する場合には、レリー フ爾像の硬度および強度を増大させるために、 従来上記の後貫光処理は、充分に乾燥又は乾燥 しながら、画像部と非画像部の光硬化反応を更 に進めて、レリーフ面像部分を完全硬化させる 事が行なわれている。しかしこのように光硬化 性樹脂版を乾燥、又は同時に後露光する方法で は、光硬化反応が空気中の酸素により阻害され る事が多いために、単に版に活性光線を照射す るのみではレリーフ面像の側面、即ち像形成器 光により光硬化された部分と未露光部である非 便化部分との界面を完全に硬化させるのに長時 関を娶し、しかも硬化は必ずしも確実ではなか つた。この残つた粘着性のために、紙組取りの 際 K 版 と 紙 歴 用 紙 と が 粘 着 し た り 、 印 刷 を 行 な う原版面に紙粉が附着し、目詰りを超したりす るなど種々の問題が生じた。特に小さい独立点。 細野線などのレリーフ面像の体積にくらべて側

面積の大きい面像は上述の如き後属光方法では 何面を完全硬化させる事が出来ないために、一 層問題が生起していた。更に米国等許第 3210187 号明細書に示されたような両面電光法により製 版を行う場合には裏面電光によつて支持体表面 に形成された光硬化性樹脂の硬化層表面も同様 に粘着性が残るため、同様のトラブルが生じる 事が多かつた。

このため、これを解消するべく従来いくつかの方法が試みられている。例えば、米陽等許第3723120号明細書,特公昭52-48845号公報,時開昭50-2070号公報,特開昭53-148869号公報等にその方法が提案されている。特に前3者は液中後露光に関するものである。

例えば、光硬化性樹脂の像形成処理と未露光部の除去処理(含洗浄処理)後、光硬化性樹脂 限のレリーフ面を液体に浸漉した状態で版面に 活性光線を照射する方法である。しかしこの方 法では確かに粘着性の程度は低下するが、未だ 粘着性が残つており、必ずしも充分に非粘着化

しりる方法ではない。

一方、 後者(等開昭 8 8 - 1 4 8 6 6 号公報 ## 照別 は水常引き抜き剤を関面に含浸させ、 3 0 0 mm 以下の 放長の 光を照射して表面の 粘着性を除去する方法であるが、 安全衛生上好ましくない有機 静剤 により アイフが影視したり、 水津引き抜き剤により 架橋 化されたり するため 印刷版の 特性が 劣化する 等、好ましくない 結果を 招く。

本発明者は、かかる従来方法の欠点を解消すべく水中での後露光方法について鋭意検討した結果、安全衛生上問題ない特定の化合物の水溶液中で後露光することにより着るしく向上した非粘着化効果がもたらされることを見出し本発明方法に到達した。

即ち本発明は、ラジカル重合反応性樹脂の硬化物を浸渍液中で解光することによりその表面粘着性を除去する液中後露光法において、当該浸渍が酸化チオ尿素系化合物の水溶液又はチオ尿素系化合物及び/又は酸化チオ尿素系化合物と酸化剤とを含有する水溶液であることを特徴とする液中後露光法である。

本発明にいうラジカル重合反応性樹脂としては次の如き組成物をあげることができる。

重合性 2 重約合を分子中に少くとも 1 個以上有するブレポリマー及び/又は可溶性ポリマーラジカル重合性不飽和モノマー及び必要に応じて加えられる無食合開始剤又は光重合開始剤を含むラジカル重合反応性機能組成物であり、例

次に本発明に用いる酸化チオ尿素系化合物はチオ尿素化合物を過酸化水素等で酸化することにより得られる。例をば二酸化チオ尿素は、冷却下チオ尿素水溶液に過酸化水素水溶液を満足して過酸化水素による酸化物もチオ尿素の場合と同様に行われ、冷却で始晶が析出しないので、そのまま溶液の状態で

使用する事が出来る。

本発明に用いるチオ尿素系化合物としては具体的には次の如き化合物をあげる事ができる。

チオ尿素、メチルチオ尿素、エチルチオ尿素、 エチレンチオ尿素、ブロビルチオ尿素、アリル チオ尿素、ブチルチオ尿素、N.Nージメチルチ オ尿素、N.Nージエチルチオ尿素、N.Nージア リルチオ尿素、N.Nージブチルチオ尿素、N.N ートリメチルチオ尿素、N.Nージメチルエチル チオ尿素、N.Nージメチルアリルチオ尿素、テ トラメチルチオ尿素、フェニールチオ尿素、 N.Nーフェニールメチルチオ 尿素、N,Nージフ エニールチオ 尿素等である。

これらのチオ尿素の中で好ましくは脂肪族系 チオ尿素化合物であり、更に好ましくはチオ尿 葉、メチルチオ尿素、エチルチオ尿素、エチ ンチオ尿素、アリルチオ尿素、N,N'ーシメチル チオ尿素、N,N'ートリメチルチオ尿素等の水溶 性チオ尿素化合物である。これらのチオ尿素化 合物は単独又は2種以上混合使用してもよい。

次に本発明の酸化チオ尿素系化合物をチオ尿素化合物の酸化により得る場合の酸化剤として過酸化水素をあげることが出来る。

本発明においては酸化チオ尿素系化合物の水溶液のみでなく、酸化チオ尿素を生成するべき水溶液も採用できる。

本発明で使用する(酸化)チオ尿素系化合物の 機度は高い方が好ましく、 0.05 重量がより低くなると実質的効果が少い。一方飽和濃度以上に高くして懸濁状態でも効果があり使用上何等さしつかえない。

次に酸化チオ尿素系化合物の水溶液の効果が少い場合は積々の塩基性化合物を更に加える事により一層着るしい効果をもたらす。この場合加える塩基性化合物を関でルカリははアルカリははアルカリははアルカリはは平る。例えば無機化合物をして水酸化カリウム、水酸化ナド・イ酸水水酸化カルシウム、水ウ酸ソーダ、ケイ酸酸、大酸化カルシウム、炭酸カリウム、重炭酸カリウム、

有機化合物としては例えばアミン化合物が挙げ られ具体例としてモノエタノールアミン、シエ タノールアミン, トリエタノールアミン, N-メチルジェタノールアミン、N-エチルジェタ ノールフミン。 N ーポリオキシエチレンラウリ ルアミン、ジェタノールアニリン、ピリジン等 をあげる事ができ、又有機カルボン酸金属塩と しては酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カ プロン酸,カプリル酸。ラウリン酸。ミリスチ **ソ限、パルミチソ酸、オレイソ酸、マロン酸、** コハク酸、グルタル酸、アジピン酸。マレイン 殿勢のナトリウム, カリウム塩等をあげる事が できる。これらアルカリの優度は使用酸化チオ 尿素系化合物 (二酸化チオ尿素の場合、1モル が1当量)に対し、当量以下でもよいが、好ま しくは当量であり、当量以上でもよい。又完全 解解せず乳化懸濁している場合も充分その効果 を発揮し得る。これらアルカリは混合使用して

本発明における姿面の非粘着化方法は前配し

本発明に使用する水には、これ以外に水に溶解する各種液体を加える事ができる。これらの液体としてはメタノール、エタノール、エチンングリコール、テトラヒドロフラン、アセトン、シメチルホルムアミド等をあげる事が出来る。水にこれらの液体を加えただけの水溶液では、その結果は水単独の場合と同じであない。

デイスプレー, ネームプレート等), 盤科, コーテイング材料分野にも用いる事ができる。

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明 する。

合成例 1

本発明に用いられる哲性光線線としては、低 圧水銀灯、高圧水銀灯、紫外線蛍光灯、カーボ ンアーク灯、セキノンランブ、ハロゲンランプ、 太陽光等をあげる事ができる。

本発明方法は印刷版材用レリーフの形成に特に有効であるが、各種のレリーフ面像(装飾用

合成例2

末端基に水酸基を有する平均分子量 2 0 0 0 のポリブタシェングリコール (日本曹連製 * NISSO-PBG 2000 *) 5 7 5 8 の他は合成例 1.と同様にして光硬化性樹脂組成物を得た。

合成例 3

フマール酸 1,160 g, 無水トリメリット酸 3 2 0 g, アジピン酸 7 3 0 g x は 以 ジェチレングリコール 1 5 9 0 g x 短 繁 雰 囲 気 下 中 100 ~ 2 0 0 ℃ で 3 0 分間 反 応 酸 飯 1 4 2 の 不 飽 和 ポリエステルを 製造した。 この ア り レート 1 5 g, テト ラエチレングリコール ジアクリレート 1 0 g, アクリルアミド 1 0 g x 空 放 と し に み チャンフェノール 0 0 1 g を 加 え よ た で 後 化 性 樹脂 組 成 物 を 得 た。

合成例 4

合成例 5

合成例 1 で得られた光硬化性樹脂組成物中、 ペンソインエチルエーチルの代りにペンソイル パーオキサイド 1 0 8 を用いた他は同じ組成の

を有する硬化物を得た。次いで実施例1と同様 に、1 多二酸化チオ原素、1 多トリエタノール アミン水溶液中にて露光を行つた。得られた硬 化物の表面は全く粘着性がなくなつていた。

突施例3

合成例1,3で得られた光硬化性樹脂組成物を用い、次の方法にて、光重合による露光処理。未露光部の洗浄除去(合成例1についてはクロロセン、合成例3については15炭酸ソーダ水溶液を使用)し、乾燥を行つて凸限印刷用の樹脂版を得た。

即ち、水平に設置したガラス板上にネガフイレルムを置き、その上に厚さ12gのポリエチリンフタレートフイルムを密着して重ねないでした。次いでこの組成物の上にハレーション防止た。次び接着層を有する。15㎜のポリエチンカテレフタレートフィルムを重ね密着させ、ネカフィルム方向より60w紫外線蛍光灯8本を組

熱硬化性樹脂組成物を得た。

突施例 1

突施例 2

合成例 5 で得られた熱硬化性樹脂組成物を、3 0 0 gの鋼板に 1 mmの厚さに塗布し、 1 0 0 で、 1 5 分間加熱して、表面に着るしい粘着性

合わせた光源を用いて10分間襲光した。

次いで得られた樹脂版を1 多二酸化チオ尿素、1 多苛性ソーダの水溶液に浸漉しながら、レリーフ個より 1.5 間高圧水鉄灯で 5 分間無光した。この結果、レリーフ個面の粘着性は除去され、粘着性に起因する紙粉よごれ等の印刷上のトラブルは起きず良好な印刷物を与えた。

夹施例 4

夹施例 5

合成例1の光硬化性樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にして着るしい袋面粘着性を有する光硬化物を得た。次にこれを各種水溶液に浸渍しながら、15km水銀灯で5分間露光し、風乾した。それらの結果を下表に示すが、本発明である実験性1,23,57のみが表面非粘着化する事がわかる。

全體水溶液	1	2	3	4	5	6	7	8
1 多二酸化チオ尿素	含有	同左	同左	-	含有	-	同左	-
アルカリー	-	1 多 重数数 ソーダ	1 % ラウリ ル確設 ソーダ	同左	1 分がり オキシェ チレンラ クリルア ミン	同左	1分 ジエタ ノール アミン	-
その他	-	_	-	-	-	-	30% グリセ リン	同左
麥面粘着性	非	同左	同左	有	非	有	骅	有

突 施 例 6

合成例 1 で得られた光硬化性樹脂組成物を用いて実施例 3 と同様に行つて、レリーフ偶面に

kli 高圧水銀灯で 5 分間 第光した。 得られた光硬化物の表面は全く非粘着化していた。

突着例 8

実施例でにおいて、アリルチオ尿素の代りに テトラメチルチオ尿素を用いる他は同じ条件、 方法にて行い、実施例 8 と同様に全く表面非粘 着化した光硬化物を得た。



粘着性のある何脂版を得た。次いでこれを次表の如き各種浸渍条件下で露光を行い、次表に示す結果を得た。

条件 実験地	1	2	3	4
二酸化チオ尿素濃度(均	0.05	0.01	·10	同左
Na ₂ CO ₃ 装度 (均	0.05	0.01	1.0	同左
ランプ出力 🗑	1500	阿左	15	1500
第 光 時 間 (分)	5	同左	5	1
質面粘着性	非	若干有	非	非

上表より二酸化チオ尿素機度が高いと非粘着 化効果が大きい事がわかり、ランブ出力、電光 時間の影響が小さい事がわかる。

安单例 7

合成例1の光硬化性樹脂組成物を用いて実施例1と同様にして表面の粘着性の着るしい光硬化物を得た。次にこれを過酸化水素とアリルチオ尿素との反応混合液に1.5トリエタノールアミンを加えた水溶液に慢慢し、この状態で1.5